# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2001年12月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-394713

[ ST.10/C ]:

[JP2001-394713]

出 願 Applicant(s): 人

シャープ株式会社



2002年 1月18日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



#### 特2001-394713

【書類名】 特許願

【整理番号】 01J04345

【提出日】 平成13年12月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明の名称】 単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株

式会社内

【氏名】 山本 浩史

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シャープ株

式会社内

【氏名】 和田 健司

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065248

【弁理士】

【氏名又は名称】 野河 信太郎

【電話番号】 06-6365-0718

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001-30028

【出願日】 平成13年 2月 6日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014203

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】

9003084

【プルーフの要否】

要

## 【書類名】明細書

【発明の名称】 単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に1組積層されてなり、

前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有しており、該穴の表面に 凹凸が形成されていることを特徴とする単接合型薄膜太陽電池。

【請求項2】 光電変換層が p i n 接合により形成されてなり、 i 層が結晶 質層により形成されている請求項1に記載の薄膜太陽電池。

【請求項3】 基板の表面に、複数の穴が形成されており、該穴の表面に凹凸が形成されている請求項1又は2に記載の薄膜太陽電池。

【請求項4】 透明導電層の表面に形成された穴の直径が200nm以上、2000nm以下の範囲にあり、該穴の深さが50nm以上、1200nm以下の範囲にあり、該穴の表面にある凹凸の高低差が10nm以上、300nm以下の範囲にある請求項1~3のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項5】 穴が形成された透明導電層表面の前記穴以外の表面に凹凸が 形成されており、該凹凸の高低差が10nm以上、300nm以下の範囲にある 請求項1~3のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項6】 透明導電層が、酸化亜鉛を主体として形成されてなる請求項 1~5のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項7】 光電変換層を構成するi層が、シリコン又はシリコン合金を含む請求項1~6のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項 8 】 i 層の(2 2 0) X線回折ピークの積分強度  $I_{220}$  と、(1 1 1) X線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比 $I_{220}$   $/I_{111}$ が 5 以上である請求項  $1\sim7$  のいずれか 1 つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項9】 透明導電層が基板面に対して配向している請求項1~8のいずれか1つに記載の薄膜太陽電池。

【請求項10】 請求項1から9のいずれか1つに記載の単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、基板及び/又は透明導電層の表面をエッチングすること

により、透明導電層の表面に複数の穴及び凹凸を形成することを特徴とする薄膜 太陽電池の製造方法。

【請求項11】 請求項1から9のいずれか1つに記載の単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、透明導電層を、その表面に穴が形成されるように成膜することにより、透明導電層の表面に複数の穴及び凹凸を形成することを特徴とする薄膜太陽電池の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関し、より詳細には高い光電変換効率を有する単接合型薄膜太陽電池及びその製造方法に関する。

[0002]

#### 【従来の技術】

将来の需給が懸念され、かつ地球温暖化現象の原因となる二酸化炭素排出の問題がある石油等の化石燃料の代替エネルギー源として太陽電池が注目されている

この太陽電池は、光エネルギーを電力に変換する光電変換層にpn接合を用いており、このpn接合を構成する半導体として一般的にはシリコンが最もよく用いられている。

[0003]

シリコンのなかでも、光電変換効率の点からは、単結晶シリコンを用いること が好ましい。しかし、原料供給や大面積化、低コスト化の問題がある。

一方、大面積化及び低コスト化を実現するのに有利な材料として、アモルファ スシリコンを光電変換層とした薄膜太陽電池も実用化されている。

さらには、単結晶シリコン太陽電池レベルの高くて安定な光電変換効率と、ア モルファスシリコン太陽電池レベルの大面積化、低コスト化を兼ね備えた太陽電 池を実現するために、結晶質シリコンの光電変換層への使用が検討されている。

特に、アモルファスシリコンの場合と同様の化学的気相成長法(以下、CVD 法とする)による薄膜形成技術を用いて、結晶質シリコン薄膜を形成した薄膜太陽

電池(以下、結晶質シリコン薄膜太陽電池とする)が注目されている。

[0004]

髙効率な薄膜太陽電池を実現する上で重要な技術の1つに光閉込効果がある。

光閉込効果とは、光電変換層に接する透明導電層あるいは金属層の表面を凹凸化して、その界面で光を散乱させることで光路長を延長させ、光電変換層での光吸収量を増大させるものである。

[0005]

光閉込効果を利用した技術として、例えば、特許第1681183号公報及び 特許第2862174号公報に、ガラス基板上に形成した透明導電層の粒径や凹 凸の大きさを規定した太陽電池用基板を得ることが開示されている。

光閉込効果による光電変換効率の向上は、光電変換層の膜厚を低減する作用がある。これにより、特にアモルファスシリコン太陽電池の場合には、Staebler-Wronski効果に起因する光電変換効率の劣化を抑制できる。また、光吸収特性のためにアモルファスシリコンと比較して数倍から十数倍となる数μπオーダーもの厚さが必要とされる結晶質シリコン太陽電池の場合には、製膜時間を大幅に短縮することができる。すなわち、光閉込効果によって薄膜太陽電池の実用化への大きな課題である高効率化、安定化及び低コスト化の全てを向上させることができる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

ところが、現在までのところ、精力的な研究開発が行われているにもかかわらず、結晶質シリコン薄膜太陽電池の光電変換効率は、アモルファスシリコン太陽 電池の光電変換効率と比較して同等レベルでしかない。

[0007]

H. Yamamotoらは、PVSEC-11, Sapporo, Japan , 1999において、ガラス基板の表面に微視的な表面凹凸を有する酸化錫を積層したAsahi-U基板上に、プラズマCVD法により微結晶シリコンを形成した場合、酸化錫の表面に垂直な方向にシリコンの結晶粒が優先的に成長し、異なる凹凸表面から成長した互いに結晶方位の異なる結晶粒同士がぶつかることに

よって多量の欠陥が発生することを報告した。このような欠陥は、キャリアの再結合中心となるため、光電変換効率を著しく劣化させることになる。

[0008]

また、H. Yamamotoらは、表面凹凸を有する酸化錫の上に、さらに酸化亜鉛を厚く積層することで凹凸の程度を小さくした場合、酸化錫の場合と同様に、酸化亜鉛の表面に垂直な方向にシリコン結晶粒が成長し、異なる凹凸表面から成長した結晶粒同士はぶつかるが、それらの方位差が小さいため、発生する欠陥が少なくなることを同時に報告した。つまり、結晶質シリコン薄膜中の欠陥を低減するには、基板の表面凹凸をできるだけ小さくすればよいのは明らかである

しかし、表面凹凸をなくす、あるいは小さくすることは、光閉込効果を向上させて光電変換効率の高い薄膜太陽電池を得る目的に対して相反する結果をもたらす。

[0009]

上述の特許第1681183号公報及び特許第2862174号公報に開示された、表面に凹凸形状を有する透明導電層が形成されたガラス基板は、未だ十分な低コスト化が実現されておらず、薄膜太陽電池の普及を妨げる要因の一つとなっている。

[0010]

上記の解決策として、透明導電層に酸化亜鉛を使用することが注目されている。酸化亜鉛は透明導電層として広く用いられている酸化錫又はITO等の材料と比較して安価であり、さらに、耐プラズマ性が高いという利点を有しており、薄膜太陽電池用透明導電層の材料として好適である。

[0011]

酸化亜鉛を薄膜太陽電池用透明導電層の材料として用いた例は、特許第2974485号公報、特開平10-65197号公報及び特開平11-233800号公報に開示されている。

上記の公報では、透明導電層として酸化亜鉛層をスパッタリング法により作製 し、この酸化亜鉛層をエッチングすることにより、表面に凹凸形状を設けた薄膜 - 太陽電池が開示されている。

しかし、これらの例は全て、アモルファスシリコン太陽電池の透明導電層に酸 化亜鉛を単に用いたものであり、結晶質シリコン中の薄膜に、欠陥密度の低減と 高い光閉込効果とを両立させる好適な透明導電層表面の構造は、未だ明らかとは なっていない。

#### [0012]

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な単接合型薄膜太陽電池及び その製造方法を提供することを目的とする。

[0013]

## 【課題を解決するための手段】

この発明によれば、基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に1組積層 されてなり、

前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有しており、該穴の表面に 凹凸が形成されている単接合型薄膜太陽電池が提供される。

また、この発明によれば、上記単接合型薄膜太陽電池を製造するに際し、基板 及び/又は透明導電層の表面をエッチングすることにより又は透明導電層をその 表面に穴が形成されるように成膜することにより、透明導電層の表面に複数の穴 及び凹凸を形成する単接合型薄膜太陽電池の製造方法が提供される。

[0014]

#### 【発明の実施の形態】

本発明の単接合型薄膜太陽電池は、主として、基板上に透明導電層、光電変換層がこの順に1組積層されて構成される。

[0015]

本発明の太陽電池に用いることができる基板としては、太陽電池全体を支持し、補強するものであれば特に限定されるものではなく、さらに耐熱性を有するもの(例えば、200℃程度)が好ましい。また、スーパーストレート型の太陽電池に使用し得るものが好ましい。例えば、ガラス;ポリイミド、PET、PEN、PES、テフロン等の耐熱性の高分子フィルム;ステンレス鋼(SUS)、ア

ルミニウム板等の金属、セラミック等を単独又は積層構造で用いることができる。なかでも、耐熱性を有し、透明であることが好ましい。これらの基板は、適当な強度及び重量等を備える膜厚、例えば、0.1~30mm程度の膜厚であることが適当である。また、基板の利用態様に応じて、さらに絶縁膜、導電膜、バッファ層等又はこれらが組み合わされて形成されていてもよい。

#### [0016]

基板は、その表面、好ましくは、後述する透明導電層側に、複数の穴が形成されていてもよい。また、この穴の表面には凹凸が形成されていてもよい。これらの穴及び凹凸の形状や大きさ等は、後述するように、透明導電層の光電変換層側に穴や凹凸を生じさせることができるように設定することが好ましく、後述する透明導電層の膜厚、材料等に応じて、適宜調整することができる。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状が挙げられ、穴の直径は、200~2000nm程度、穴の深さは50~1200nm程度、凹凸の高低差は10~300nm程度が挙げられる。

## [0017]

なお、基板は、穴が形成された基板表面の穴以外の表面に凹凸が形成されていてもよい。この場合の凹凸の高低差は10~300nm程度が挙げられる。

上記において、穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、 $0.05\sim3$ 程度、好ましくは $0.1\sim2$ 程度が挙げられる。また、別の観点から、穴の個数密度は、 $0.1\sim5$ 個 $/\mu$ m $^2$ 程度、好ましくは $0.5\sim2$ 個 $/\mu$ m $^2$ 程度が挙げられる。

基板表面に穴又は凹凸等を形成する方法は、後述するように、透明導電層表面に穴又は凹凸等を形成する方法と同様に行うことができる。なかでも、サンドブラスト法による加工が適当である。

#### [0018]

基板上に形成される透明導電層としては、特に限定されるものではなく、例えば、 $SnO_2$ 、 $In_2O_3$ 、ZnO、ITO等の透明導電材等の単層又は積層層により形成することができる。なかでも耐プラズマ性が高いZnOが好ましい。透明導電層は、抵抗率を低減するという観点から、不純物が含有されていてもよ

い。この場合の不純物は、ガリウムやアルミニウム等のIII族元素が挙げられる。その濃度は、例えば、 $5\times10^{20}\sim5\times10^{21}/c\,\mathrm{m}^3$  が挙げられる。透明導電層の膜厚は、 $0.1\,\mathrm{nm}\sim2\,\mu\,\mathrm{m}$ 程度が挙げられる。これらは、基板上に、スパッタ法、真空蒸着法、 $E\,B\,$ 蒸着法、常圧 $C\,V\,D$ 法、減圧 $C\,V\,D$ 法、ソルゲル法、電析法等によって形成することができる。なかでも、透明導電層の透過率や抵抗率を結晶質シリコン薄膜太陽電池に適したものに制御しやすいことからスパッタ法が好ましい。

#### [0.019]

透明導電層は、後述する光電変換層側の表面に複数の穴が形成されている。また、その穴の表面にさらに凹凸が形成されていることが好ましい。透明導電層の表面に穴及び凹凸の双方を形成する場合には、十分な太陽光の散乱又は反射状態を得ることができ、さらに光電変換効率の高い光吸収特性と欠陥密度の低減を両立させることができるため、より好ましい。

#### [0020]

これらの穴及び凹凸は、光電変換層の光吸収特性に適した太陽光の散乱又は反射状態を生じさせることができ、この上に積層する光電変換層の欠陥密度低減に適した数、大きさ、形状、深さ等を有する。

例えば、太陽光スペクトルの中心の波長450~650nm程度の中波長のみならず、さらに長波長に対しても十分な光散乱効果を生じさせることができるものが好ましい。具体的には、略立方体、直方体、円柱、円錐、球、半球等又はこれらの複合形状等が挙げられる。

穴の直径は200~2000nm程度、好ましくは400~1200nm程度、穴の深さは50~1200nm程度、好ましくは100~800nm程度、凹凸の高低差は10~300nm程度、好ましくは20~200nm程度である。穴の直径に対する穴の深さの比率および凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、例えば、0.05~3程度、好ましくは0.1~2程度である。また、別の観点から、穴の個数密度は、0.1~5個/ $\mu$ m $^2$ 程度、好ましくは0.5~2個/ $\mu$ m $^2$ 程度である。

[0.021]

穴が形成された透明導電層表面の穴以外の表面には、さらに凹凸が形成されていることが好ましい。この場合の凹凸の高低差は10~300nm程度、好ましくは20~200nm程度である。また、凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率又は穴の個数密度は上記と同程度が挙げられる。

#### [0022]

透明導電層は、基板面に対して配向していることが好ましい。ここで基板面に対して配向しているとは、X線回折における特定面に対する回折ピークが全回折ピークの積分強度の和に対して60%以上、より好ましくは70%以上となることを意味する。これにより、透明導電層におけるエッチング等の処理による面方位依存性の影響がなくなり、透明導電層の光電変換層側の表面に形成される穴や凹凸が均一となり、ひいては薄膜太陽電池の光電変換特性を均一化することができる。また、配向性の向上とともに、エッチング処理後に形成される穴の深さが大きくなり、波長700nm以上の長波長光を効果的に吸収することができる。例えば、酸化亜鉛を透明導電層に用いた場合では、X線回折法で得られる(0001)回折ピークの積分強度が、全回折ピークの積分強度の和に対して70%以上となっていることが、電気的、光学的特性の上からより好ましい。

#### [0023]

透明導電層の表面に、上記のような複数の穴及び凹凸を形成する方法としては、透明導電層の表面をエッチャント等で処理する化学的方法、透明導電層の表面にイオンやプラズマ等を照射する物理的方法、さらには、マグネトロンスパッタリング法によって透明導電層を作製する場合の条件を、自然に穴及び凹凸が発生するように設定する方法、上述したように基板自体にエッチングや機械加工を施すことで、その上に形成される透明導電層に穴及び凹凸を発生させる方法等の種々の方法が挙げられる。

#### [0024]

化学的方法は、エッチャントの種類、濃度又はエッチング時間等を適宜変更することにより、透明導電層の表面形状を容易に制御することができ、好ましい。 また、エッチャントで処理する場合、製造コストの低減を考慮すると、エッチャント中に透明導電層を浸漬する方法がこのましい。エッチャントとしては、塩酸 、硫酸、硝酸、フッ酸、酢酸、蟻酸、過酸化水素、過塩素酸等の酸溶液の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、塩酸及び酢酸が好ましい、これらの溶液は、例えば、0.05~5重量%程度の濃度で使用することができる。特に酢酸のような比較的弱い酸の場合には、0.15~5重量%程度の濃度で使用することが好ましい。また、アルカリ溶液として、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等の1種又は2種以上の混合物が挙げられる。なかでも、水酸化ナトリウムが好ましい。これらの溶液は、1~10重量%程度の濃度で使用することが好ましい。

#### [0025]

物理的方法では、例えば、イオンやプラズマの種類、発生方法、運動エネルギー等を制御することで、透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる

さらに、成膜条件を制御する方法では、例えば、特許第28620174号公報に記載されているように成膜条件を制御する。これにより、透明導電層の結晶粒径及び配向性を制御することができ、透明導電層の表面に穴又は凹凸を形成することができる。

基板に凹凸を形成する方法では、例えば、特開平10-70294号公報に記載のサンドブラスト法が挙げられる。

なお、上記方法は、単独で行ってもよいし、2種以上を組み合わせて行ってもよい。

#### [0026]

透明導電層上に形成される光電変換層は、pin接合により形成される。pin接合を構成するp層、i層及びn層は、結晶質層により形成されていてもよいし、非晶質層によって形成されていてもよいが、少なくともi層は、結晶質層により形成されていることが好ましい。ここで「結晶質」とは、特に注意することがない限り、多結晶及び単結晶のほか、いわゆる微結晶又はマイクロクリスタルと呼ばれる結晶成分等の全ての結晶状態を含む。結晶質層は、i層中において部分的に含まれていてもよいが、i層全体にわたって含まれていることが好ましい。結晶質層を構成する材料は、シリコン等の元素半導体、シリコン合金(例えば

、炭素が添加された $Si_xC_{1-x}$ 、ゲルマニウムが添加された $Si_xGe_{1-x}$ 又はそのほかの不純物等が添加されたシリコン等の合金化されたシリコン)等が挙げられる。光電変換層が結晶質を含むシリコン又はシリコン合金からなる層を含むことにより、アモルファスシリコンでは光電変換に利用できない波長700nm以上の長波長光を十分に利用することができる。

### [0027]

光電変換層を構成するp層及びn層は、全体又は部分的に結晶質層であってもよいし、全体が非晶質層であってもよい。これらp層及びn層を構成する材料は、結晶質層を構成する材料と同じものを用いることができる。

本発明の単接合型の薄膜太陽電池では、光電変換層を構成するp層、i層及び n層のすべてが結晶質シリコンを含む層からなるもの、i層とp層又はn層のい ずれか透明導電層に接する方の層とが結晶質シリコンを含む層であることが好ま しい。

# [0028]

光電変換層を構成する p層は、III族元素(例えば、ボロン、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、チタン等)が含有された層である。 p層は、単層であってもよいし、III族元素濃度が異なる又は徐々に変化する積層層により形成されていてもよい。 III族元素濃度としては、例えば、 0. 0 1 ~ 8 原子%程度が挙げられる。 p層の膜厚は、例えば、 1 ~ 2 0 0 n m程度が挙げられる。

p層は、シリコン又はシリコン合金からなる層をp型の導電型を有するように形成することができる方法であれば、どのような方法によっても形成することができる。このような層を形成する方法としては、代表的にはCVD法が挙げられる。ここでのCVD法としては、常圧CVD、減圧CVD、プラズマCVD、ECRプラズマCVD、高温CVD、低温CVD等が挙げられる。なかでも、RFからVHFの周波数帯の高周波によるもの、ECRプラズマCVD法、これらの組み合わせ等が好ましい。例えば、プラズマCVD法を利用する場合には、その条件は、周波数10~200MHz程度、パワー数W~数kW程度、チャンバー内圧力0.1~20Torr程度、基板温度は室温~600℃程度等が挙げられる。

[0029]

p層を形成する際に使用するシリコン含有ガスとしては、例えば、 $SiH_4$ 、 $Si_2H_6$ 、 $SiF_4$ 、 $SiH_2Cl_2$ 、 $SiCl_4$  等が挙げられる。シリコン含有ガスは、通常、希釈ガスとして、 $H_2$ 、Ar、He、Ne、Xe 等の不活性ガスとともに使用される。なかでも $H_2$  ガスが好ましい。シリコン含有ガスと希釈ガスとの混合比は、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で $1:1\sim1:100$ 程度とすることが適当である。なお、ドーピングガスとしては、任意に1II族元素を含有するガス、例えば、 $B_2H_6$  等を用いてもよい。

## [0030]

この場合、シリコン含有ガスとIII族元素を含有するガスとの混合比は、CVD等の成膜装置の大きさ、得ようとするIII族元素濃度等に応じて適宜調整することができ、一定で又は変化させながら、例えば、容量比で $1:0.001\sim1:1$ 程度とすることができる。なお、III族元素のドーピングは、上記のようにシリコン層の成膜と同時に行ってもよいが、シリコン層を形成した後、イオン注入、シリコン層の表面処理又は固相拡散等により行ってもよい。なお、任意に、シリコン含有ガス等にフッ素含有ガスを添加してもよい。フッ素含有ガスとしては、例えば、 $F_2$ 、 $SiF_4$ 、 $SiH_2$   $F_2$  等が挙げられる。この場合のフッ素含有ガスの使用量は、例えば、水素ガスの $0.01\sim10$  倍程度が挙げられる。

### [0031]

i層は、実質的にp型及びn型の導電型を示さない層であるが、光電変換機能を損なわない限り、非常に弱いp型又はn型の導電型を示すものであってもよい。i層は、上記した方法により形成することができるが、なかでも、プラズマCVD法により形成することが好ましい。その場合の膜厚は、例えば、0.1~10μm程度が挙げられる。i層を形成する場合の使用ガスとしては、III族元素を含まない以外は、p層と実質的に同様のものを同様に用いることができる。また、成膜条件としては、p層と実質的に同様のものが挙げられる。

## [0032]

n層は、通常、太陽電池のpin接合に使用されるn層であれば、特に限定されるものではなく、V族元素を含むガス、例えば、PH3 等を使用する以外は、p層及びi層と同様に形成することができる。ドナーとなる不純物としては、例

えば、リン、砒素、アンチモン等が挙げられ、不純物濃度は、 $10^{18}\sim10^{20}$  c m $^{-3}$ 程度が挙げられる。 n層の膜厚は、例えば、 $10\sim100$  n m程度が挙げられる。

なお、p層、i層、n層は、別々に成膜条件を設定し、それぞれ非晶質成分を含む層又は含まない層等として形成してもよいが、プラズマCVD法により、使用ガス流量を変化させながら、任意に他の条件も変化させながら、連続的に形成することが好ましい。これにより、p層からn層にわたって堆積の中断を伴わない一体的な層として形成することができる。

#### [0033]

また、光電変換層、特に、i 層は、(220) X 線回折ピークの積分強度  $I_{22}$  0 と(111) X 線回折ピークの積分強度  $I_{111}$  の比  $I_{220}$  /  $I_{111}$  が 5 以上である場合には、非常に欠陥の少ない光電変換層が形成されており、高い光電変換効率が得られるため、好ましい。

## [0034]

本発明の薄膜太陽電池は、基板側から光を入射させるスーパーストレート型及び光電変換層側から光を入射させるサブストレート型のいずれであってもよいが、透明基板上に、透明電極、光電変換層がこの順に1組形成され、さらに光電変換層上に導電層が形成された、スーパーストレート型の薄膜太陽電池であることが好ましい。なお、サブストレート型の太陽電池では、基板としては、金属基板あるいは表面に金属が被覆された基板が用いられ、透明導電層は金属面により反射された光の散乱層として機能する。ここでの導電層は、透明導電層のほか、通常一般に電極材料として使用できる導電材からなるものであればよい。また、基板及びp層、i層、n層の間に、任意にバッファ層、中間層、導電層、絶縁層、保護層等の1以上をさらに備えていてもよい。

このような薄膜太陽電池は、1つの基板に、並列又は直列に複数個形成された 太陽電池モジュールとしてもよいし、さらに他の構造の薄膜太陽電池と組み合わ せた太陽電池モジュールとして構成されていてもよい。

## [0035]

以下、本発明の単接合型薄膜太陽電池の実施例を詳細に説明するが、これらに

よって本発明は限定されない。

[0036]

#### 実施例1

この実施例における単接合型薄膜太陽電池は、スーパーストレート型の太陽電池であり、図1に示すように、ガラス板11aとその上に形成された透明導電層11bとからなる薄膜太陽電池用基板11上に、結晶質シリコン光電変換層17、裏面反射層15、裏面電極16がこの順に積層されてなる。

結晶質シリコン光電変換層17は、p型結晶質シリコン層12、i型結晶質シリコン層13及びn型結晶質シリコン層14からなる。

透明導電層11b表面には、ガラス板11aには至らない概略球形の穴が多数 形成されており、穴の表面及び穴が形成されている表面に凹凸を有している。

[0037]

このような単接合型薄膜太陽電池は、以下のように形成した。

まず、表面が平滑なガラス板11 a上に、基板温度150℃、成膜圧力0.3 Torrの条件下で、マグネトロンスパッタリング法により、透明導電層11 bとして酸化亜鉛膜を厚さ1200 n mとなるように形成し、薄膜太陽電池用基板11 とした。

透明導電層 1.1 bには、 $1 \times 10^{21}$ /c m<sup>-3</sup>程度のガリウムが添加されている。この結果、得られた透明導電層 1.1 bのシート抵抗は6.0/口であり、波長 8.00 0 n mの光に対する透過率は8.0%であった。また、透明導電層 1.1 b に対して 1.0 X 線回折法を行ったところ、(0001)回折ピークの積分強度が全回折ピークの積分強度の和に対して1.00 7 5 %であった。

続いて、透明導電層11b表面をエッチングした。基板11を、液温25℃の 1重量%酢酸水溶液に180秒浸した後、基板11の表面を純水で十分に洗浄した。

[0038]

この穴及び周辺の表面形状を原子間力顕微鏡により観察した。透明導電層11 bの表面形状の概略を、図2に示す。

図2において、透明導電層11bの表面に形成された穴の1つの深さ21は8 0~1000nm程度の分布を有しており、穴の直径22に対する穴の深さ21 の比率はおおよそ0.1~1の範囲であった。さらに穴の表面には凹凸が形成さ れており、この凹凸の大きさ(凹凸の高低差)23は10~280nm程度の分 布を有しており、凹凸の間隔24は100~900nm程度であった。この凹凸 間隔24に対する凹凸大きさ23の比率は、約0.1~1の範囲であった。また 穴表面以外の部分に形成されている凹凸の大きさは10nm程度以下であった

#### [0039]

次いで、髙周波プラズマCVD法により、透明導電層11b上に、厚さ20n mのp型結晶質シリコン層12、厚さ2μmのi型結晶質シリコン層13、厚さ 30 n m の n 型結晶質シリコン層 14 を順に積層して、結晶質シリコン光電変換 層17を作製した。成膜時の基板温度は各々の層において200℃とした。

p型結晶質シリコン層 12形成時には、 $SiH_4$ ガスを流量比で 5倍の $H_2$ ガ スにより希釈したものを原料ガスとして用いるとともに、さらに $B_2$   $H_6$  ガスを  $SiH_4$  ガス流量に対して O.01%添加して成膜した。また、i型結晶質シリ コン層13形成時には、p型結晶質シリコン層12と同様の原料ガスを、n型結 晶質シリコン層14形成時には、さらにP $H_3$  ガスをS i  $H_4$  ガス流量に対して 0.01%添加して用いた。

#### [0040]

プラズマCVD装置(図示せず)から一旦、得られた基板11を取り出した後 - 結晶質シリコン光電変換層17に対してX線回折法を行ったところ、(220 ) X線回折ピークの積分強度 I<sub>220</sub> と (111) X線回折ピークの積分強度 I<sub>11</sub>  $_1$  の比 $_{1}$   $_{220}$  /  $_{111}$  は $_{3}$  であった。ここで、実際に得られた $_{3}$  終回折ピークは 、結晶質シリコン光電変換層 1 7 中の i 型結晶質シリコン層 1 3 単体の情報では ないが、 i 型結晶質シリコン層 1 3 に比べて p 型及び n 型結晶質シリコン層 1 2 及び14層の膜厚は非常に薄いので、i型結晶質シリコン層13の結晶配向性を

14

反映しているものとして差し支えない。

なお、透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に示す。

[0041]

その後、マグネトロンスパッタリング法により裏面反射層 1 5 として酸化亜鉛を厚さ 5 0 n m、電子ビーム蒸着法により裏面電極 1 6 として銀を厚さ 5 0 0 n m で形成し、ガラス板 1 1 a 側から光を入射するスーパーストレート型の単接合型薄膜太陽電池を完成した。

得られた薄膜太陽電池のAM1.  $5(100 \,\mathrm{mW/c\,m^2})$  照射条件下における電流-電圧特性を表 2 に示す。

[0042]

#### 実施例2

透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板11を酢酸水溶液に浸す時間を240秒とした以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した

結晶質シリコン光電変換層 170形成前に、透明導電層 11b の表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が  $400\sim1000$  n m程度の概略円形の穴が多数形成されていることが分かった。また、個数密度は 1 個 $/\mu$  m  $^2$ 程度であった。

実施例1と同様にして結晶質シリコン光電変換層17の形成した後、表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定した。原子間力顕微鏡により測定した透明導電層11bの表面形状の概略を図3に示す。

[0043]

前記穴の深さ31は100~700nm程度の分布を有しており、穴の直径3 2に対する穴の深さ31の比率は、約0.1~1の範囲であった。

また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさ33(凹凸の高低差)は20~200nm程度の分布を有しており、凹凸の間隔34は200~800nm程度の分布を有していた。穴以外の表面の凹凸は20~40nm程度であった。この凹凸間隔34に対する凹凸大きさ

33の比率は、約0.1~1の範囲であった。

実施例1の場合と比較して、エッチング時間を長くすることにより、透明導電層11b表面に形成される穴及び凹凸の形状がより均一化されたものと考えられる。

[0044]

## 実施例3

i型結晶質シリコン層 130形成の際に、 $SiH_4$  ガスを流量比で 30 倍の  $H_2$  ガスにより希釈したものを原料ガスとすること以外は実施例 10 2と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層 17形成後にX線回折を行ったところ、(220) X線回折ピークの積分強度  $I_{220}$ と(111) X線回折ピークの積分強度  $I_{111}$ との  $I_{220}$ /  $I_{111}$ は 5.5であった。

透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表 1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm²) 照射条件下に おける電流-電圧特性を表2に示す。

[0045]

#### 比較例1

従来技術を用いた例として、表面が平滑なガラス板(11aに相当する)上に 形成する透明導電層を、常圧CVD法により形成した酸化錫と、さらにその上に マグネトロンスパッタリング法により形成した酸化亜鉛を被覆したものを用い、 エッチングを行わないこと以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を 作製した。

[0046]

酸化錫は、特許第2862174 号公報に開示されている方法に従って作製した。すなわち、表面に酸化ケイ素膜が形成されているガラス板を600 C に熱し、 $SnC1_4$ 、水、メタノール、フッ酸を $N_9$  ガスで希釈したものをガラス板の

表面に吹き付けることにより、凹凸の平均高さが150nm、平均間隔が180nm、凹凸の間隔に対する凹凸の高低差は約0.5~2の範囲である表面凹凸形状を有する酸化錫を作製した。なお、この酸化錫の表面には概略円形の穴は見られなかった。

この酸化錫の平均膜厚は600nm、シート抵抗は10Ω/ロ、波長800nmの光に対する透過率は78%であった。

酸化亜鉛は、結晶質シリコン層形成中に生じる水素プラズマによる酸化錫の還元反応を防止するために設けられており、厚さは30nmと薄いので、酸化錫表面の凹凸形状にはほとんど影響を与えない。

実施例1と同様にして結晶質シリコン光電変換層17を形成した後、X線回折法を行ったところ、(220)X線回折ピークの積分強度 $I_{220}$ と(111)X線回折ピークの積分強度 $I_{111}$ の比 $I_{220}$  / $I_{111}$ は1.5であった。

透明導電層  $1 \ 1 \ b$  の表面形状及び結晶質シリコン光電変換層  $1 \ 7$  の配向性を表  $1 \ c$  、得られた薄膜太陽電池のAM1.  $5 \ (1 \ 0 \ 0 \ mW/c \ m^2)$  照射条件下に おける電流 - 電圧特性を表  $2 \ c$  に示す。

#### 比較例2

透明導電層11b表面のエッチングの際に、基板を酢酸水溶液に浸す時間を6 0秒とした以外は実施例1と同様にして単接合型薄膜太陽電池を作製した。

透明導電層11bを形成した後、結晶質シリコン光電変換層17を形成する前に走査型電子顕微鏡で観察した透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1に、得られた薄膜太陽電池のAM1.5 (100 mW/cm²) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

#### 実施例4

酸化亜鉛からなる透明導電層11bの表面エッチングを行った後、さらに酸化 亜鉛を膜厚50nm積層して透明導電層を得る以外は、実施例1と同様にして単 接合型薄膜太陽電池を作製した。 表面エッチング後の透明導電層11bの成膜条件は、実施例1と異なり、成膜圧力を3mTorrとした。

この成膜条件で、ガラス基板上に成膜した透明導電層 1 1 b に対して X 線回折法を行ったところ、ランダム配向であった。

結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、実施例1と異なり、透明導電層11b上全面に凹凸が形成されていた。凹凸高さは20~280nm程度の分布(穴以外の表面:20~50nm)を有していた。これはランダム配向条件で形成した透明導電層が縞状に成長したために凹凸が全面に形成されたものと考えられる。

透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性について表1に、この薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm²) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

[0050]

#### 実施例5

図4に示したように、表面が平滑なガラス板の代わりに、表面形状を加工したガラス基板11aを用いた薄膜太陽電池用基板11を形成し、さらに、その上に膜厚1000nmの透明導電層11bを形成した基板11を用いる以外、実施例1と同様に単接合型薄膜太陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が400~1000nm程度の概略円形の穴を、個数密度1個/μm<sup>2</sup>程度で有していることが分かった。

[0051]

この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定したところ、穴の深さは100~700nm程度に分布しており、穴の

直径に対する穴の深さの比率は、約0.1~1の範囲であった。

また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは20~1000nm程度に分布しており、凹凸の間隔は100~400nm程度の分布を有していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約0.1~1の範囲であった。

透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性について表1に、この薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm²) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

[0052]

## 比較例3

ガラス板11a表面の加工条件以外は、実施例5と同様にして単接合型薄膜太 陽電池を作製した。

結晶質シリコン光電変換層17の形成前に、透明導電層11bの表面形状を走査型電子顕微鏡で観察したところ、表面での直径が800~3000nm程度の概略円形の穴を、個数密度0.3個/μm<sup>2</sup>程度有していることが分かった。

[0053]

この穴及び周辺の表面形状を詳細に調べるため、原子間力顕微鏡により表面形状を測定したところ、穴の深さは700~200nm程度で分布しており、穴の直径に対する穴の深さの比率は、約0.5~2の範囲であった。

また、穴の表面及び穴が形成されていない表面にも凹凸が形成されており、この凹凸の大きさは150~500nm程度で分布しており、凹凸の間隔は200~800nm程度で分布していた。この凹凸間隔に対する凹凸大きさの比率は、約0.5~2の範囲であった。

透明導電層11bの表面形状及び結晶質シリコン光電変換層17の配向性を表1

に、この薄膜太陽電池のAM1.5 (100mW/cm $^2$ ) 照射条件下における電流-電圧特性を表2に示す。

[0054]

# 【表1】

	エッチング	透明導電層の表面形状				結晶質シリコ
	時間(秒)	穴の	穴の	穴表面の	穴以外の	ン光電変換層
	その他	直径	深さ	凹凸大きさ	凹凸大きさ	の配向性
	形成条件	(nm)	(nm)	(nm)	(nm)	I <sub>220</sub> /I <sub>111</sub>
実施例1	180	200~	80~	10~280	<10	3
		1400	1000	平均120	,	
実施例2	240	400~	100~	20~200	20~40	3
		1000	700	平均150		
実施例3	240	400~	100~	20~200	20~40	5. 5
		1000	700	平均150		
実施例4	180	200~	80~	20~280	20~50	3
	酸化亜鉛を2	1400	1000	平均130		
	層積層					
実施例5	-	400~	100~	30~120	30~	3
		1000	700	平均80	120	
比較例1	酸化錫上に酸 化亜鉛を被覆		_	平均150		1. 5
比較例2	60	50~	10~	<10	<10	3
	•	200	100			
比較例3	_	800~	700~	150~500	150~	1. 4
		3000	2000	平均350	500	

[0055]

# 【表2】

	短絡電流 (mA/cm²)	開放電圧 (V)	形状因子	光電変換効率 (%)
実施例1	25. 0	0. 53	0. 70	9. 28
実施例2	25. 8	0. 53	0. 70	9. 57
実施例3	25. 8	0. 55	0. 72	10. 22
実施例4	26. 0	0. 53	0. 70	9. 65
実施例5	25. 5	0. 53	0. 70	9. 46
比較例1	24. 9	0. 50	0. 66	8. 22
比較例2	22. 8	0. 53	0. 72	8. 70
比較例3	25. 4	0. 49	0. 65	8. 09

[0056]

表1及び2によれば、比較例1では透明導電層上に平均150nmの凹凸が形

成されていたのに対し、実施例1及び2では、比較例1の凹凸と比べて大きく、かつ、深さより直径が大きい穴が形成され、さらにこれらの穴の表面に穴より小さな凹凸が形成されていた。また、実施例1及び2の開放電圧では、比較例1比べて高い値が得られた。これは、実施例1及び2が、比較例1に比べて、結晶質シリコン光電変換層の配向性が向上しており、その上に形成された結晶質シリコン光電変換層においても配向性が維持され、欠陥の導入を防止したためと考えられる。

また、実施例1及び2では、開放電圧が比較例1より高いだけでなく、短絡電流も比較例1と同等以上であることから、実施例1及び2の透明導電層上に結晶質シリコン光電変換層を形成することで、光閉込効果を維持しつつ、基板の凹凸による結晶質シリコン光電変換層への欠陥密度の導入を防止することが可能となった。

#### [0057]

さらに、実施例2では実施例1よりも短絡電流が高い。実施例1と実施例2とでは、穴の直径、深さ及び穴表面の凹凸の大きさがあまり変化していないことから、実施例2において穴表面以外にも10nm以上の凹凸が形成されていることが原因で高い光閉込効果が発生しているものと考えられる。

実施例3では、結晶質シリコン光電変換層の配向性  $I_{220}/I_{111}$ が5.5と、実施例1及び2における結晶質シリコン光電変換層の配向性  $I_{220}/I_{111}=3$ よりも高いため、高い開放電圧及び形状因子を示している。このことから結晶質シリコン光電変換層の配向性  $I_{220}/I_{111}$ が5以上であることが好ましいと考えられる。

また、比較例2では実施例1及び2よりも穴及び凹凸が小さすぎるために、光 閉込効果が発生せず、短縮電流が低下した。比較例3では開放電圧及び形状因子 だけでなく、結晶質シリコン光電変換層の配向性も低下していることから、穴の 直径、深さ及び凹凸が大きすぎるために結晶質シリコン光電変換層に欠陥が導入 され、開放電圧が低下しているものと考えられる。

#### [0058]

したがって単接合型薄膜太陽電池の結晶質シリコン光電変換層に、欠陥密度の

低減と高い光閉じ込め効果とを両立させるのに適した穴の直径、深さおよび凹凸大きさが存在し、穴の直径が200nm以上、2000nm以下の範囲にあり、穴の深さが50nm以上、1200nm以下の範囲に、穴の表面および穴以外の表面にある凹凸大きさが10nm以上300nm以下の範囲にあることが好ましいと考えられる。

また、実施例4及び5では、それぞれ透明導電層の積層、ガラス基板のサンドブラスト加工により実施例2と同等の穴及び凹凸を表面にもつ透明導電層を形成し、実施例2と同等の電流一電圧特性を有する単接合型薄膜太陽電池を形成している。このことから、高光電変換効率を示す薄膜太陽電池の形成には透明導電層の表面形状が重要であり、透明導電層のエッチングのみならず、透明導電層の積層やガラス基板のサンドブラスト加工及びそれらの組み合わせ等が有効であると考えられる。

[0059]

【発明の効果】

本発明によれば、透明導電層の光電変換層側の表面に穴及び凹凸が形成されているため、十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させた光電変換層を有する高効率な単接合型薄膜太陽電池を得ることができるとともに、このような単接合型薄膜太陽電池を安価に製造することが可能となる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の単接合型薄膜太陽電池(実施例1)を示す要部の概略断面図である。

【図2】

図1における透明導電層の表面形状を説明するための模式図である。

【図3】

本発明の単接合型薄膜太陽電池(実施例2)における透明導電層の表面形状を 説明するための模式図である。

【図4】

本発明の単接合型薄膜太陽電池(実施例5)を示す要部の概略断面図である。

【符号の説明】

# 特2001-394713

1 1	基板
1 1 a	ガラス板
1 1 b	透明導電層(第1透明導電層)
1 1 c	透明導電層(第2透明導電層)
1 2	p型シリコン層
1 3	i 型シリコン層
1 4	n型シリコン層
1 5	裏面反射層
1 6	裏面電極
1 7	結晶質シリコン光電変換層
2 1	穴の深さ
2 2	穴の直径
2 3	凹凸大きさ(凹凸の高低差)
2 4	副間凸凹
3 1	穴の深さ
3 2	穴の直径
3 3	凹凸大きさ(凹凸の高低差)

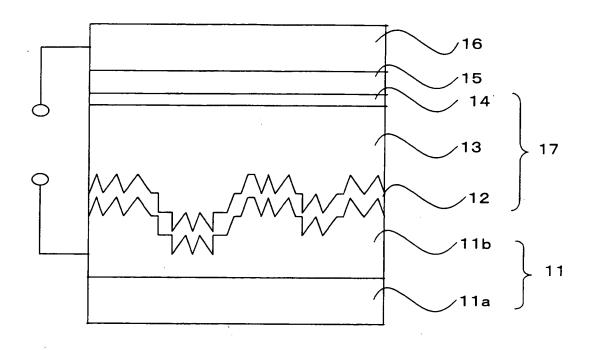
凹凸間隔

3 4

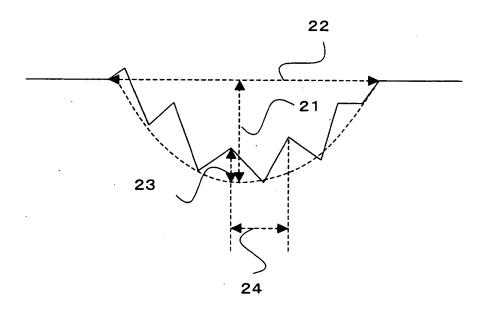
【書類名】

図面

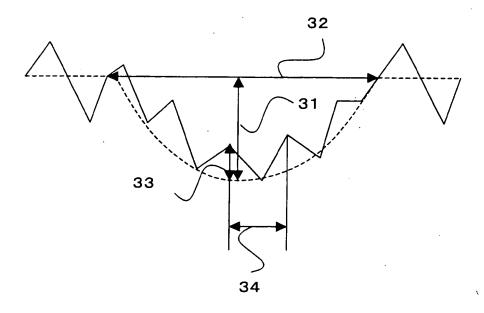
【図1】



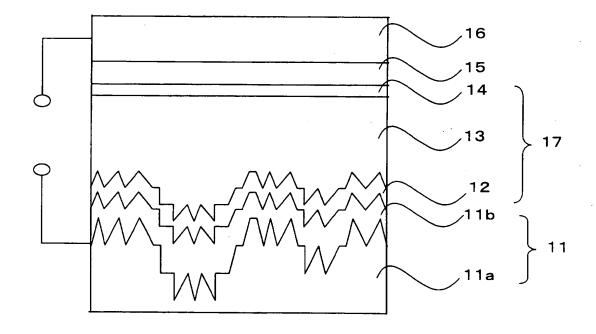
【図2】



【図3】



【図4】



## 【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な光閉込効果を有しつつ、欠陥密度を低減させたシリコン層を有する高効率な薄膜太陽電池及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板上に、透明導電層及び光電変換層がこの順に1組積層されて 構成されてなり、 前記透明導電層が光電変換層側の表面に複数の穴を有してお り、該穴の表面に凹凸が形成されている単接合型薄膜太陽電池。

【選択図】 図1

# 出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名

シャープ株式会社